

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-327137

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/032
G03F 7/004
G03F 7/027
// H05K 3/00

(21)Application number : 11-072207

(71)Applicant : MORTON INTERNATL INC

(22)Date of filing : 17.03.1999

(72)Inventor : KAUTZ RANDALL W
BARR ROBERT K

(30)Priority

Priority number : 98 40973 Priority date : 18.03.1998 Priority country : US

(54) NEGATIVE OPTICAL IMAGE FORMING COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a stripping characteristic in a completely aqueous alkali-stopping solution favorable in the aspect of circumferences by making a film forming binder polymer containing a polymer having a multi-mode molecular distribution.

SOLUTION: A film forming binder polymer contains a single polymer having a multi-mode molecular distribution. The multi-mode binder polymer is composed of a mixture of an acid functional monomer and 3 non-acid functional monomer. The acid functional monomer is for example methylacrylate and is copolymerized with the non-acid functional monomer such as vinylacrylate to provide a required acid value. The multi-mode binder polymer is produced by continuously or successively changing the ratio between a starter and the monomer, and the acid value of monomer mixture.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-327137

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

| | | |
|--------------------------|-------|----------------|
| (51) IntCl. ⁸ | 識別記号 | F I |
| G 0 3 F 7/032 | | G 0 3 F 7/032 |
| 7/004 | 5 1 2 | 7/004 5 1 2 |
| 7/027 | | 7/027 |
| // H 0 5 K 3/00 | | H 0 5 K 3/00 F |

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-72207

(22) 出願日 平成11年(1999) 3月17日

(31) 優先権主張番号 09/040973

(32) 優先日 1998年3月18日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 397075928
モートン インターナショナル, インコーポレイティド
アメリカ合衆国, イリノイ 60606-1596,
シカゴ, ノース リバーサイド プラザ
100

(72) 発明者 ランドール ダブリュ. カウツ
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92604,
アービン, ベルベディア 4211

(72) 発明者 ロバート ケー. バー
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92677,
ラグナ ニグエル, ヘンリー ドライブ
13

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

(54) 【発明の名称】 ネガ型光画像形成性組成物

(57) 【要約】

【課題】 改良されたストリッピング特性を示し、かつ、パターン化回路ラインの品質を妥協することなく、環境上好ましく、生理学的に安全であり、完全に水性であるアルカリストリッピング溶液中において、オーバープレートされた回路トレースから素早くストリッピングされうる、フォトレジストとして有用な画像形成性組成物を提供する。

【解決手段】 A) 画像形成性組成物をアルカリ水性溶液中において現像可能とするのに十分な酸官能価を有する、マルチモード分子量分布を有するポリマーを含むフィルム形成性バインダーポリマー、
B) 前記バインダーポリマー A) と架橋可能な光重合性モノマー、および、
C) 光開始剤、を含む、ネガ型光画像形成性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 画像形成性組成物をアルカリ水性溶液中において現像可能とするのに十分な酸官能価を有する、マルチモード分子量分布を有するポリマーを含むフィルム形成性バインダーポリマー、
B) 前記バインダーポリマーA) と架橋可能な光重合性モノマー、および、
C) 光開始剤、を含む、ネガ型光画像形成性組成物。

【請求項2】 前記バインダーポリマーA) は、i) 開始剤／モノマー比およびモノマー混合物の酸価を重合反応の有意な部分の間に連続的に変化させること、または、

i-i) 開始剤／モノマー比およびモノマー混合物の酸価を重合反応の有意な部分の間に2つのレベルの間で逐次的に変化させること、により製造されたものである、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記バインダーポリマーA) は、約20,000～約200,000の全体の重量平均分子量(Mw)を有する、請求項1記載の組成物。

【請求項4】 前記バインダーポリマーA) は約100～約235の全体の酸価を有する、請求項1記載の組成物。

【請求項5】 前記開始剤／モノマー比およびモノマー混合物の酸価は、重合反応の初期に、より高い分子量およびより高い酸価のポリマー成分を生じ、次いで、より低い分子量およびより低い酸価のポリマー成分を生じるために有効な量で変化されたものである、請求項2記載の組成物。

【請求項6】 前記より高い分子量およびより高い酸価のポリマー成分は約70,000～約200,000の重量平均分子量(Mw)および約130～約235の酸価を有し、そして、前記より低い分子量およびより低い酸価のポリマー成分は約20,000～約70,000の重量平均分子量(Mw)および約100～約130の酸価を有する、請求項5記載の組成物。

【請求項7】 前記バインダーポリマーA) はマルチモード分子量分布を有する酸官能性アクリルポリマーを含む、請求項1記載の組成物。

【請求項8】 A) 画像形成性組成物をアルカリ水性溶液中において現像可能とするために十分な酸官能価を有する、マルチモード分子量分布を有するアクリルポリマーを含む、バインダーポリマーを、成分A) + B) + C) の合計重量を基準として約30～約80重量%、
B) ラジカル開始される連鎖生長付加重合により、前記バインダーポリマーA) とともに付加ポリマーを形成することができる、付加重合可能な α 、 β -エチレン系不飽和化合物を、成分A) + B) + C) の合計重量を基準として約19～約69重量%、および、
C) フリーラジカル発生性光開始剤系を、成分A) +

B) + C) の合計重量を基準として約0.05～約2重量%、含むネガ型光画像形成性組成物。

【請求項9】 前記バインダーポリマーA) は、i) 重合反応の有意な部分の間に開始剤／モノマー比およびモノマー混合物の酸価を連続的に変化させること、または、

i-i) 重合反応の有意な部分の間に開始剤／モノマー比およびモノマー混合物の酸価を2つのレベルの間で逐次的に変化させること、により製造されたものである、請求項8記載の組成物。

【請求項10】 前記光開始剤C) は9-フェニルアクリジンまたはその同族体を含む、請求項8記載の組成物。

【請求項11】 D) 成分A) + B) + C) の合計重量に対して計算して、約1～約8重量%のジベンゾエート可塑剤をさらに含む、請求項10記載の組成物。

【請求項12】 前記バインダーポリマーA) は少なくとも約70,000の重量平均分子量(Mw)を有する、請求項11記載の組成物。

【請求項13】 前記バインダーポリマーA) は少なくとも約130から約235以下の酸価を有する、請求項12記載の組成物。

【請求項14】 前記バインダーポリマーA) はメタクリル酸モノマー、メチルメタクリレートモノマーおよびn-ブチルアクリレートモノマーから得られたものである、請求項13記載の組成物。

【請求項15】 ポリマー支持シートおよびこのポリマー支持シート上の請求項1記載の光画像形成性組成物の層、を含むドライフィルムフォトレジスト。

【請求項16】 ポリマー支持シートおよびこのポリマー支持シート上の請求項2記載の光画像形成性組成物の層、を含むドライフィルムフォトレジスト。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明はプリント回路板を形成するために用いられるフォトレジストとして使用されるような、ネガ型光画像形成性組成物に関する。この光画像形成性組成物は、環境上好ましい完全に水性のアルカリストリッピング溶液中でのストリッピング性を改良するために用いられる、マルチモード分子量分布を有するバインダーポリマーを含む。

【0002】本発明はアルカリ水性溶液中において現像可能なネガ型光画像形成性組成物に関する。このような光画像形成性組成物はプリント回路板の製造において種々の目的のために有用である。本発明はプリント回路板自体の形成において用いられる一次画像形成性フォトレジストに特に応用することができる。

【0003】種々のこのようなネガ型光画像形成性組成物は記載されている。必須成分はA) フィルム形成性バインダーポリマー、B) 光重合可能な α 、 β -エチレン系不飽和化合物、およびC) 光開始剤系を含む。バイン

ダーポリマーA)は、通常、希アルカリ水性溶液中において可溶性(化学線に暴露されるまで)であり、その為、光画像形成性組成物をこの溶液中において現像可能とするために十分な酸官能価、一般にはカルボン酸官能価を有する。重合された状態(化学線に暴露された後)のこのバイダーポリマーA)は、現像溶液、エッチング溶液およびメッキ溶液に対して耐性であるが、光画像形成性組成物を、強アルカリ水性溶液中において開放可能としまたはストリッピング可能とするために十分な酸官能価を有する。さらに、標準的なバインダーポリマーA)は、通常、分子量分布グラフ上の単一の狭いピークにより同定される単一の単分散ポリマーを含む。

【0004】フォトレジストとしてのこのような光画像形成性組成物の使用に関する1つの問題点は、従来のアルカリ水性ストリッピング溶液、例えば、3%NaOH溶液を用いて、電解メッキされた回路板からストリッピングすることが困難であることである。この問題は、プリント回路板の機能能力をも増加させながら、そのサイズを小さくするという要求が、近年、回路板の製造業者に課せられていることから生じるものである。結果的に、より多くの回路をより小さい表面に組み込む必要があるために、回路板上の回路ラインおよびスペースは連続的に小さくなっていった。同時に、金属メッキの高さもフォトレジストの厚さよりも高くなった。これにより、金属がフォトレジストをおおい、そのため、非常に狭い空間を含むフォトレジストがオーバープレーティングにより実質的に封入されることになる。その後、メッキされた被覆物(オーバーハング)によりトラップされ、従来の方法により攻撃しそしてストリッピングすることが困難になる。もし、レジストがきれいにストリッピングされないならば、エッチング後に、粗い銅回路ラインとなり、それは回路板の短絡を生じさせることがあるので使用されえない。

【0005】幾つかの回路板製造業者は高くなったメッキ高さに適合するようにフォトレジストをより厚くするように試みている。しかし、このアプローチはより高価になり、そして回路ラインの解像度を制約する。多くのフォトレジストは有機物ベースの(アミンもしくは有機溶剤を含有する)アルカリストリッピング溶液を用い、このストリッピング溶液により、より小さいストリッピングされた粒子を生じ、ストリッピングが容易になる。これらの有機ストリッピング剤、例えば、トリメチルアミンまたはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む溶液はレジストをより良好に除去するが、それらは高価であり(NaOHまたはKOHと比較して)、そしてより多量の廃棄物処理を要し、そしてそれらに係わる環境上の懸念がある。さらに、作業場における溶剤排出を低減することが近年重要になっていることから、溶剤によりストリッピング可能なフォトレジストは水性のストリッピング可能なものよりもあまり望ましくない。

【0006】それ故、上記の欠点に悩まされない、フォトレジストとして有用な光画像形成性組成物を提供することは望ましいであろう。

【0007】本発明は、改良されたストリッピング特性を示し、かつ、パターン化回路ラインの品質を妥協することなく、環境上好ましく、生理学的に安全であり、完全に水性であるアルカリストリッピング溶液中において、オーバープレートされた回路トレースから素早くストリッピングされうる、フォトレジストとして有用な画像形成性組成物を提供する。

【0008】本発明の目的は、それ故、上記の欠点に悩まされることのない、ネガ型光画像形成性組成物を提供することである。

【0009】本発明の別の目的は、残されるプリント回路の品質を妥協することなく、環境に優しく、生理学的に安全であり、完全に水性であるアルカリストリッピング溶液中において、オーバープレートされた回路トレースから素早くそしてきれいにストリッピングされうる、プリント回路板の製造において一次画像形成フォトレジストとして有用であるネガ型光画像形成性組成物を提供することである。

【0010】広く述べると、本発明はフォトレジストとして有用なネガ型光画像形成性組成物にあり、完全に水性のアルカリストリッピング溶液中でのフォトレジストのストリッピング性を改良するためのバインダーポリマー系に対する改質を含む。2種以上のバインダーポリマーの物理的なブレンドと似ている、マルチモード分子量分布を有する単一のバインダーポリマーを製造することにより、ストリッピングされる粒子径が小さくなり、そして完全にストリッピングを行うための時間が短くなることができる。ストリッピング時間がより短くなると、ストリッピングされる粒子の径がより小さくなることの組み合わせにより、オーバープレートされた回路板からでも、フォトレジストの完全に水性で高解像のストリッピングが可能になる。

【0011】本発明の様々な目的、特徴および利点は次の説明および添付した特許請求の範囲からより明らかになるであろう。

【0012】本明細書を通して、特に指示がない限り、明細書中に特定される全ての部および百分率は重量基準である。成分A)(バインダーポリマー)、成分B)(光画像形成性化合物および成分C)(光開始剤系)は、明細書中において100重量%になると考えられ、そして他の成分は成分A)+B)+C)100部当たりの部として計算される。

【0013】本発明によると、バインダーポリマーA)は、2種以上の別個に製造された、異なる分子量(高い分子量および低い分子量)および酸価を有するバインダーポリマーの物理混合物の特性と似ているが、このような混合物を製造する必要のない、マルチモード分子量分

布を有する単一のポリマーを含む。本明細書中に用いる用語「マルチモード」とは、1個より多くのピークを示す分子量分布を意味する。このようなピークの指示は、分子量範囲にかさなりがあるために、分子量分布グラフ上において明確なピークでなくショルダーとして現れることがあることを当業者は理解するであろう。このタイプのバインダーポリマーA)の使用は、完全に水性のアルカリ溶液中のストリッピング性を劇的に改良する。

【0014】マルチモードバインダーポリマーA)を構成している、高い平均分子量の成分および低い平均分子量の成分の選択は、用いられる特定の光画像形成性組成物および要求される最終のストリッピング特性によって広く変化する。これは、提供される教示および実施例を基にして当業者により決定される。一般に、バインダーポリマーA)が約20,000~200,000、好ましくは少なくとも約70,000の全体としての重量平均分子量(Mw)を有するような割合で、高い分子量のポリマーの成分および低い分子量のポリマーの成分を変化させることが望ましい。より低い分子量のポリマーの成分に関して有用であることが一般に判っている平均分子量(Mw)は、約20,000~70,000であり、好ましくは約30,000~約45,000である。より高い分子量のポリマーの成分については、有用な範囲は、一般に、約70,000~200,000であり、好ましくは約100,000~150,000である。

【0015】本発明はアルカリ水性溶液中において現象可能である光画像形成性組成物に関するもので、バインダーポリマーA)は、通常、大きな酸官能価を有し、通常、少なくとも約100mg/KOH/gポリマー、好ましくは少なくとも約130から約235までの全体としての平均酸価を有する。酸官能価は通常、カルボン酸官能価であるが、例えば、スルホン酸またはリン酸官能価を含んでもよい。一般に、より低い分子量のポリマーの成分はより低い酸価を有することが望ましく、通常、約100~130であり、好ましくは約100である。より高い分子量のポリマーの成分はより高い酸価を有して製造され、通常、約130~235であり、好ましくは約160である。

【0016】バインダーポリマーA)は、通常、酸官能性モノマーおよび非酸官能性モノマーの混合物から得られる。適切な酸官能性モノマーの幾つかの特定の例はアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-ヒドロキシプロピルアクリロイルホスフェート、2-ヒドロキシ- α -アクリロイルホスフェート等である。1種以上のこのような酸官能性モノマーはバインダーポリマーを製造するために用いられてよい。

【0017】酸官能性モノマーは、アクリル酸のエステ

ル、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ブチルメタクリレート、オクチルアクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、デカメチレングリコールジメタクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチレン-2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジメタクリレート、ペンタエリトリールトリメタクリレート、1-フェニルエチレン-1,2-ジメタクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタクリレートおよび1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート；スチレンおよび置換スチレン、例えば、2-メチルスチレンおよびビニルトルエン、および、ビニルエステル、例えば、ビニルアクリレートおよびビニルメタクリレートのような非酸官能性モノマーと共重合して、所望の酸価を提供することができる。

【0018】標準的な単分散のバインダーポリマーを用いる従来の光画像形成可能な系において、各バインダーポリマーは周知の技術により別個に製造される。例えば、上記のリストから選択される所望の酸官能性モノマーおよび非酸官能性モノマーを適切な溶剤中に溶解し、そして熱ラジカル開始剤の存在下に反応容器を加熱して重合を開始させる。典型的な開始剤の例はペルオキシド化合物、例えば、ジベンゾイルペルオキシド、および、アゾ化合物、例えば、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタニトリル)および1,1'-アゾビス(シクロヘキサニトリル)を含む。開始剤/モノマー比およびモノマー酸価は所定の分子量および酸価

の単分散ポリマーを生じるように重合の間に一定に保持される。標準的な単分散バインダーポリマーおよびこれをベースとする光画像形成性組成物の例は米国特許第3,953,309号、同第4,003,877号、同第4,610,951号および同第4,695,527号明細書に見ることができ、その各々の教示を引用により本明細書中に取り入れる。

【0019】バインダーポリマーA)がマルチモード分子量分布を有する単一のポリマーをベースとする本発明において、バインダーポリマーA)は、当業界において以前には実施されていない新規の技術であり、異なる分子量成分（または所定の分子量で高い多分散性を有する）および異なる酸価を有するポリマーを単一の重合反応において製造するために好適である技術により製造される。この技術は、開始剤/モノマー比およびモノマー混合物の酸価を重合反応の間に変化させることを含む。高い酸価のモノマー混合物とともに低い開始剤/モノマー比を用いると、高い分子量および高い酸価を有するポリマーを生じ、そして低い酸価のモノマー混合物とともに高い開始剤/モノマー比を用いると、低い分子量および低い酸価を有するポリマーを生じる。

【0020】反応の間に開始剤/モノマー比およびモノマー混合物の酸価を変化させることにより、有意に異なる全体のポリマーの特性が単一の反応において達成される。このことにより、異なるバインダーポリマーを別個に製造しそしてパッケージする必要がなくなり、このことは、製造時間、コストおよび材料の取扱いの観点から有利である。

【0021】マルチモードのバインダーポリマーA)の製造のための2つの反応スキームを特定した。連続反応スキームにおいて、全体としての開始剤/モノマー比およびモノマー混合物の酸価は、バインダーポリマーA)の全体の平均分子量および酸価を決めるために選択される。その後、開始剤/モノマー比を十分に低いレベルで開始し、そして同時に、モノマー混合物の酸価を十分に高くして、所望の高い分子量および高い酸価のポリマー成分を製造し、そして反応が進行するとともに、開始剤/モノマー比を十分に高いレベルにまで非線形の様式で連続的に上げ、同時に、モノマー混合物の酸価を下げ、所望の低い分子量および低い酸価のポリマー成分を製造する連続反応において重合反応を行うことができる。

【0022】または、第一の重合反応を行い、その後、即座に第二の重合反応を単一の反応容器において行う逐次反応スキームを用いることができる。逐次反応において、全体の平均分子量および酸価が所望の範囲に入るようにして、所定の分子量および酸価を有するポリマー成分を製造するために第一の一定レベルに開始剤/モノマー比およびモノマー混合物の酸価を調節し、次に、異なる所定の分子量および酸価を有するポリマー成分を製造

するために第二の一定レベルに開始剤/モノマー比およびモノマー混合物の酸価を調節する。

【0023】上記の両方の方法において、必要な現像ラチチュードを得るために、より低い分子量の成分は約230を下回る酸価に注意深く制御されるべきであると信じられる。一般に、この酸価を越えると、高い酸性の低い分子量の成分が光画像形成性組成物中に存在することにより、所望されずに、現像剤の攻撃およびサイドウォール崩壊のためのサイトを形成し、それにより、メッキの間に粗くそして許容されえない回路ラインを生じる。

【0024】用いられるマルチモードバインダーポリマーA)の量は、広い範囲で変化してよく、通常、成分A)+B)+C)の合計重量を基準として組成物の約30~約80重量%で含まれる。

【0025】光重合性成分B)は、通常、エチレン系不飽和、特に α 、 β -エチレン系不飽和を有するモノマー、ダイマーまたは短鎖オリゴマーであり、モノ官能価化合物および2価以上の α 、 β -エチレン系不飽和官能価を有する化合物を含む。通常、モノ官能価モノマーおよび多価官能価モノマーの混合物は用いられるであろう。適切な光重合性化合物は、制限するわけではないが、バインダーポリマーを形成するために適切なものとして示したモノマー、特に、非酸官能性化合物を含む。

【0026】光重合性成分B)の量は、通常、成分A)+B)+C)の合計重量を基準として光画像形成性組成物の約19~約69重量%である。

【0027】化学線に暴露したときのラジカル付加重合およびバインダーポリマーA)の光重合性モノマーB)による架橋を開始するために、光画像形成性組成物はラジカル発生性光開始剤系を含む。適切な光開始剤C)は、例えば、9-フェニルアクリジン、ベンゾインエテル、ベンジルケタール、アセトフェノン、ベンゾフェノンおよびアミン関連化合物を含む。また、米国特許第5,217,845号明細書に記載されているような適切な9-フェニルアクリジン同族体も有用な光開始剤であり、この明細書の教示を引用により本明細書中に取り入れる。

【0028】成分A)+B)+C)の合計重量を基準として光画像形成性組成物の約0.05~約2重量%、好ましくは約0.1~約0.5重量%が光開始剤成分C)である。

【0029】光画像形成性組成物中に可塑剤D)を含ませることにより可撓性が改良される。適切な可塑剤D)はジベンゾエート可塑剤、例えば、ジプロピレングリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ポリプロピレングリコールジベンゾエートおよびポリエチレングリコールジベンゾエートを含む。

【0030】可塑剤D)は成分A)+B)+C)の合計重量に対して約1~約8重量%、通常、約2~約6重量%のレベルで用いられる。

【0031】さらに、光画像形成性組成物は当業界において知られているような種々のさらなる成分を含んでよく、このような成分は、ソルダーマスクの最終の硬化を行うために用いられうるような更なるポリマー、染料、安定剤、可撓性付与剤、充填剤等を含む。

【0032】本発明の光画像形成性組成物は、研磨されたまたは化学的に清浄化された銅クラッドを有するボードに液体の形態で塗布され、その後、乾燥されてよい。または、光画像形成性組成物は可撓性支持シート上の光画像形成性組成物の層を含むドライフィルム形態で用いられてもよい。ドライフィルムは、次に、回路板パネルに光画像形成性組成物の層が対面するように回路板パネルに積層される。ドライフィルムの形成において、溶剤輸送型の光画像形成性組成物は可撓性支持シート、例えば、ポリエチレンテレフタレートに塗布され、そしてその後、乾燥して、溶剤および揮発性成分を除去する。支持材料は、幾分可撓性であるが、光画像形成性材料の層に構造を提供するために十分に剛性である。カバーシートの反対側にある光画像形成性層の表面上に保護シート、例えば、ポリエチレンシートを提供して、そしてドライフィルムをリールに巻くことが一般的に行われる。保護シートは、光画像形成性層を保護することに加えて、ドライフィルムをリールに巻き取ることをより良好に可能にする。回路板に適用される前に、保護シートはフォトレジスト層から剥離される。

【0033】光画像形成性組成物の加工は従来の様式で行われる。通常のメッキ手順において、プリント回路板を形成するためのパネルは非導電性の基板、例えば、ガラス強化エポキシを覆う金属、例えば、銅の薄い層を含む。液体組成物の形態で形成されるかまたはドライフィルムから層として転写される、ネガ型光画像形成性組成物の層は、金属クラッドを有するボードの金属表面に適用される。その後、例えば、不透明/透明パターンを有するアートワークを通して照射することにより、パターン化された化学線にフォトレジストを露光する。露光されたフォトレジストを、次に、希アルカリ水性溶液、例えば、1%炭酸ナトリウム溶液にさらすことにより現像し、この溶液はフォトレジストの未照射部分を洗い流し、露光された、即ち、重合したフォトレジストのパターン化層を残す。その後、パネルをパターンメッキし、フォトレジストの欠損した領域を第二の金属層、例えば、銅により電解メッキする。保護層、例えば、錫または錫/鉛を、その後、第二の金属層上にメッキし、最終の加工の間の、メッキされた銅回路ラインの剥離を防止する。メッキの次に、残りのフォトレジストを高アルカリ水性溶液、例えば、3%水酸化ナトリウム溶液中においてストリップアウトし、そして金属の新たに露出した

領域を、その後、例えば、水酸化アンモニウムのエッチング溶液中において選択的に除去し、パターンメッキされた領域を残す。最後に、保護トップ層、例えば、錫または錫/鉛を、酸溶液、例えば、塩化水素酸溶液中においてストリップし、パターン化された銅回路ラインを残す。

【0034】要約すると、本発明は、完全に水性のアルカリストリップング溶液、例えば、NaOHまたはKOH中において、オーバープレートされた回路板からのストリップングでも、フォトレジストのストリップング特性を改良するための方法を提供する。本発明の最も驚くべき点は、フォトレジスト中に上記の特性のマルチモードバインダーポリマーA)を含有することにより、より小さい粒径でストリップングしながら、フォトレジストストリップング時間を短縮することである。標準的な単分散バインダーポリマーをベースとする従来のフォトレジストでは、ストリップング時間を短くすると、通常、ストリップングされる粒子の粒径は大きくなり、オーバープレートされた回路ラインにより生じるような密の空間においてレジストをストリップング剤が攻撃することを抑制し、そしてストリップング後にレジストの一部を残す。特定の理論に拘束されるつもりはないが、マルチモードバインダーポリマーA)の低い分子量の低い酸価の成分の固体マトリックスはより速く溶解し、この為、最初に排除され、高い分子量の高い酸価の成分の残りのマトリックスを残すものと信じられる。一度、より小さい成分が除去されると、アルカリ水性溶液と接触している高い分子量の成分の表面は増加し、より大きな成分はストリップング剤の攻撃に対して影響を受けやすくなる。それ故、両方の系の平均分子量および酸価が同等であったとしても、マルチモードポリマーマトリックスは標準的な単分散バインダーポリマー系よりも有意に速く、そして評価できるほど小さい粒径でストリップングされる。本発明の別の利点は、より低いアルカリ濃度を有するアルカリ水性ストリップング溶液、例えば、1% NaOHの使用を可能にし、ストリップング時間をさらに非実用的に増加させることなく、ストリップングされる粒子の粒径を小さくすることである。

【0035】本発明は次の制限しない実施例により、より詳細に説明されるであろう。

【0036】例1

標準的な(単分散)バインダーポリマーの製造

比較の目的で、下記の反応法を用いて、示した割合の下記の成分を反応させることにより、標準的な(従来技術)単分散バインダーポリマーを製造した。

【0037】

【表1】

| プロセスステップ | 時間 (時) | 成分(グラム) | | |
|-----------------------------|-----------|------------------|--|------------------|
| | | 溶 剤 ¹ | モノマー | 開始剤 ² |
| 1. 初期条件 | 0.25 | 786.3 | MAA ³ 84.0 MMA ⁴ 271.1 nBA ⁵ 64.3 合計 420.0 | 2.42 |
| 2. モノマー／開始剤 フィード (線形) | 3.25 | 257.6 | MAA 128.0 MMA 407.6 nBA 96.4 合計 630.0 | 3.63 |
| 3. 開始剤フィードA | 2.5 | 233.5 | -- | 30.28 |
| 4. 最終条件 | 5.0 | 512.8 | -- | -- |
| プロセス合計 | 11.0時間 | 1790.2グラム | 1050.0グラム | 44.33グラム |

表の脚注

注1-溶剤=2:1メチルエチルケトン:イソプロピルアルコール
 注2-開始剤=2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)
 注3-MAA=メタクリル酸
 注4-MMA=メチルメタクリレート
 注5-nBA=n-ブチルアクリレート

【0038】ステップ1において、溶剤および3種のモノマー（酸価=130）を、機械攪拌機および還流凝縮器を具備した反応器中に入れる。攪拌されている混合物を加熱還流し（80℃～85℃）、そしてその後、開始剤を添加して重合を開始する。その後、反応混合物を0.25時間、還流下に維持する。ステップ2において、還流を維持しながら、溶剤、3種のモノマー（酸価=130）および開始剤を含む溶液を反応混合物中に3.25時間にわたって一定の速度で添加する。ステップ3において、還流を維持しながら、溶剤および開始剤を含む溶液を反応混合物に2.5時間にわたって一定の速度で添加する。これにより、いかなる残存していたモノマーもポリマーへと転化させる。ステップ4において、反応器をシールし、そして反応混合物を94℃に5時間加熱し、転化を完了させる。その後、反応混合物を

冷却し、そしてパッケージする。

【0039】ここで図1を参照すると、上記の標準的な単分散プロセスのモノマー混合物の酸価および開始剤／モノマー比は開始剤フィードA（ステップ3）の開始前に一定に保持されていることが判る。従って、プロセスの間に生成されるバインダーポリマーは一定の分子量および酸価を有する。

【0040】例2

連続的なマルチモード（多分散）バインダーポリマーの製造

下記の連続反応法を用い、示した割合の下記の成分を反応させることにより、マルチモード（多分散）バインダーポリマーを製造した。

【0041】

【表2】

| プロセスステップ | 時間 (時) | 成分(グラム) | | |
|------------------------------|-----------|------------------|---|------------------|
| | | 溶 剤 ¹ | モノマー | 開始剤 ² |
| 1. 初期条件 | 2.0 | 880.5 | MAA ³ 128.6 MMA ⁴ 316.1 nBA ⁵ 80.3 合計 525.0 | 1.01 |
| 2. モノマー／開始剤 フィード (非線形) | 3.0 | 367.1 | MAA 81.4 MMA 363.3 nBA 80.3 合計 525.0 | 9.07 |
| 3. 開始剤フィードA | 1.5 | 257.9 | -- | 30.22 |
| 4. 開始剤フィードB | 1.0 | 86.4 | -- | 10.07 |
| 5. 最終条件 | 4.0 | 192.3 | -- | -- |
| プロセス合計 | 11.5時間 | 1784.2グラム | 1050.0グラム | 50.37グラム |

【0042】ステップ1において、溶剤および3種のモノマー（酸価=160）を、機械攪拌機および還流凝縮

器を具備した反応器中に入れる。攪拌されている混合物を加熱還流し（80～85℃）、その後、開始剤を添加

して重合を開始する。この反応混合物を2.0時間、還流下に保持する。ステップ2において、開始剤および溶剤の溶液を3時間にわたって非線形的に増加した速度で反応混合物に添加する。同時に、そして別個に、3種のモノマーの混合物（酸価＝100）を反応混合物に3時間にわたって非線形的に減速した速度で添加する。下記の表は非線形フィードの間に反応器に輸送される各溶液の累積重量を示す。ステップ3において、還流を維持しながら、溶剤および開始剤を含む第一溶液を1.5時間にわたって反応混合物に一定の速度で添加する。ステップ4において、還流を維持しながら、溶剤および開始剤を含む第二溶液を1時間にわたって反応混合物に一定の速度で添加する。ステップ5において、反応器をシールし、そして反応混合物を94℃に4時間加熱する。この反応混合物を冷却し、そしてパッケージする。

【0043】

【表3】

| 経過時間 (時) | モノマー混合物 (グラム) | 開始剤混合物 (グラム) |
|-------------|------------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 0.1 | 96 | 0.4 |
| 0.5 | 214 | 10 |
| 1 | 303 | 42 |
| 1.5 | 371 | 94 |
| 2 | 429 | 167 |
| 2.5 | 479 | 261 |
| 3 | 525 | 376 |

【0044】ここで、図2を参照すると、グラフは上記のプロセスの間に開始剤装填およびモノマー混合物の酸価を変化させるという概念を示す。開始剤装填およびモノマー混合物の酸価を変化させたために、このプロセスは、プロセスの早期に高い分子量および高い酸価のポリマーの成分を生じ、プロセスの後期に低い分子量および低い酸価のポリマーの成分を生じることが判る。

【0045】例3

逐次的なマルチモード（多分散）バインダーポリマーの製造

下記の逐次反応法を用い、示した割合の下記の成分を反応させることにより、マルチモード（多分散）バインダーポリマーを製造した。

【0046】

【表4】

| サブ プロセス | プロセスステップ | 時間 (時) | 成分(グラム) | | |
|------------|-------------|-----------|-----------|--|----------|
| | | | 溶 剤 | モノマー | 開始剤 |
| A | 1. 初期条件 | 1.0 | 787.0 | MAA 128.6 MMA 316.1 nBA 80.3 合計 525.0 | 0.51 |
| | 2. 開始剤フィードA | 6.0 | 49.6 | — | 1.52 |
| | 3. 最終条件 | 2.0 | — | — | — |
| B | 1. 初期条件 | 1.0 | 558.8 | MAA 81.4 MMA 363.3 nBA 80.3 合計 525.0 | 10.0 |
| | 2. 開始剤フィードB | 3.0 | 232.4 | — | — |
| | 3. 最終条件 | 5.0 | 132.7 | — | — |
| プロセス合計 | | 18.0時間 | 1760.5グラム | 1050.0グラム | 32.03グラム |

【0047】ステップA1において、溶剤および3種のモノマー（酸価＝160）を、機械攪拌機および還流凝縮器を具備した反応器中に入れる。攪拌されている混合物を加熱還流し（80～85℃）、その後、開始剤を添

加して重合を開始させる。この反応混合物を1時間、還流下に維持する。ステップA2において、還流を維持しながら、溶剤および開始剤を含む溶液をこの反応混合物に6時間にわたって一定の速度で添加する。ステップA

3において、反応混合物をさらに2時間、還流下に加熱する。図3から判るように、サブプロセスAは高い分子量および高い酸価のバインダーポリマー成分を製造するように設計されている。

【0048】ステップB1において、溶剤および3種のモノマー（酸価＝100）をステップA3から得られた反応混合物を含んでいる同一の反応器に入れる。攪拌されている混合物を加熱還流し（80～85℃）、その後、開始剤を添加して重合を開始する。この反応混合物を、その後、1時間、還流下に維持する。ステップB2において、還流を維持しながら、溶剤および開始剤を含む溶液を3時間にわたって反応混合物に一定の速度で添加する。ステップB3において、反応器をシールし、そ

して反応混合物を94℃で5時間加熱する。この反応混合物を、その後、冷却し、そしてパッケージする。図3から判るように、サブプロセスBは、低い分子量および低い酸価のバインダーポリマー成分を逐次的に生じるように設計されている。

【0049】ここで、図4を参照すると、分子量分布のグラフが提供されており、上記の製造したバインダーポリマー（例1、2および3）の各々の分子量分布を互いにかさねて示している。バインダーポリマーの最終の特性を下記の表に示す。

【0050】

【表5】

| バインダーポリマー | 酸 価 | 平均分子量 (Mw) | 多分散 (Mw/Mn) |
|-----------|-----|---------------|----------------|
| 例 1 | 130 | 69,000 | 3.0 |
| 例 2 | 130 | 77,000 | 4.0 |
| 例 3 | 130 | 79,000 | 4.5 |

20

【0051】例4

ネガ型フォトレジストの製造

下記の成分を示した割合でブレンドし、2種のネガ型フォトレジストを提供し、1つは例1の標準的な単分散のバインダーポリマーをベースとするものであり、もう一

つは例2のマルチモードバインダーポリマーをベースとするものである。

【0052】

【表6】

| 成 分 | 配合物A 標準品 | 配合物B マルチモード |
|--|-------------|----------------|
| アクリルポリマー (23%メタクリル酸、61% メチルメタクリレート、 15%ブチルアクリレート) (例1) | 40.0グラム | -- |
| マルチモード分布を有する アクリルポリマー (23%メタクリル酸、61% メチルメタクリレート、 15%ブチルアクリレート) (例2) | -- | 40.0グラム |
| テトラエチレングリコール ジアクリレート | 10.0グラム | 10.0グラム |
| エトキシ化(3モル) トリメチロールプロパン トリアクリレート | 20.0グラム | 20.0グラム |
| 9-フェニルアクリジン | 0.2グラム | 0.2グラム |
| ジプロピレングリコール ジベンゾエート | 2.0グラム | 2.0グラム |
| ミヒラーエチルケトン | 0.09グラム | 0.09グラム |
| 硝酸化アゾ染料 (フロンネイビー) | .075グラム | .075グラム |
| メチルヒドロキノン | .045グラム | .045グラム |
| トリフェニルメタン染料 (フレクソブル-680) | .025グラム | .025グラム |

【0053】全ての混合物（配合物AおよびB）を約50%固形分で1:1メチルエチルケトン中で製造した。この溶液を、二軸配向92ゲージポリエステル支持フィルムに塗布し、そして約1%以下の残存溶剤にまで乾燥した。保護ポリエチレンフィルムを被覆混合物上に適用した。次に、このポリエチレンを剥離し、そして被覆混合物を、機械的に研磨された1oz./FR-4/16z. のクラッド銅複合材上に、110℃のホットロールラミネータを用いて、2メートル/分の速度で3パールの圧力で積層した。

【0054】積層された材料を、その後、Stouffer（商標）21ステップウェッジにより測定して7の銅ステップを得るように調節した露光（約2.0mJ/cm²）で適切なフォトリソールを通してUVプリンター上で画像形成した。露光したパネルを、その後、30℃で、1%炭酸ナトリウム-水和物の溶液中で、50%のチャンバー長

さでブレイクポイントが生じるように調節した滞留時間で約26psiで輸送スプレー現像剤（conveyorized spray developer）を用いて現像し、次に、水道水および脱イオン水を用いて数回のスプレーリンスを行った。

【0055】15アンペア/ft²で約60分間、適切な硫酸銅メッキ溶液を用いて、メッキタンク中において電解メッキを行った。その後、3%水酸化ナトリウム溶液中において、54℃で、マルチプルスプレーノズルを具備した輸送ストリッピング装置中において、メッキされたボードの画像形成されそして現像されたフォトレジストのストリッピングを行い、水道水のスプレーリンスを行った。フォトレジスト性能の比較結果を下記の表に示す。

【0056】

【表7】

| 配合物 | バインダーポリマーの特性 | | | フォトレジストの特性 | | |
|----------|--------------|---------------|----------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | 酸 価 | 平均分子量 (Mw) | 多分散 (Mw/Mn) | ブレイク ポイント 時間 ¹ | ストリッ ピング 時間 ² | ストリッ ピング モード ³ |
| 配合物 A | 130 | 69,000 | 3.0 | 17秒 | 45秒 | 10mm |
| 配合物 B | 130 | 77,000 | 4.0 | 17秒 | 38秒 | 5mm |

表の脚注

注1-1% Na₂CO₃中に30℃でレジストが完全に溶解するポイントでブレイクポイント時間を記録した。

注2-3%NaOH中で54℃でレジストが完全にストリッピングされるポイントでストリッピング時間を記録した。

注3-ボードからストリッピングされたレジスト片の粒径を標準ゲージで測定した。

【0057】これらの結果は、両方の系の平均分子量および酸価が實際上同等であっても、マルチモードバインダーポリマー系は標準的なバインダーポリマー系よりも速くそして小さい粒径でストリッピングすることを示す。

【0058】上記の記載から、本発明は、明らかでありかつ生来的な他の利点とともに示した上記の全ての目的を良好に達成するように適合されていることが判るであろう。本発明の多くの可能な変更はその範囲を逸脱することなくなされうるので、本発明は、純粋に例示と考えられる開示された態様および実施例に制限されることが意図されない。従って、排他権を請求する本発明の真の

精神および範囲を評価するために、添付された特許請求の範囲が参照されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】標準的な（従来技術）単分散バインダーポリマー系の製造のためのプロセスチャートである。

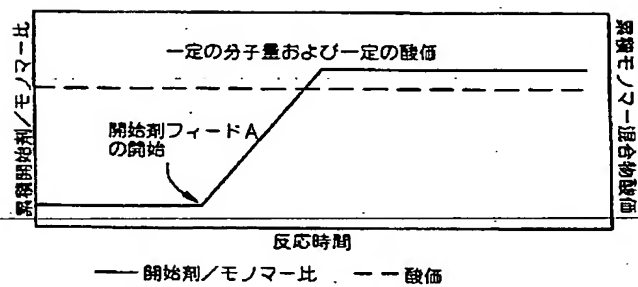
【図2】本発明によるマルチモードバインダーポリマーの製造のためのプロセスチャートである。

【図3】本発明による別のマルチモードバインダーポリマーの製造のためのプロセスチャートである。

【図4】図1～3のプロセスチャートにより製造された異なるポリマーの分子量分布のグラフであり、互いに重ねて示している。

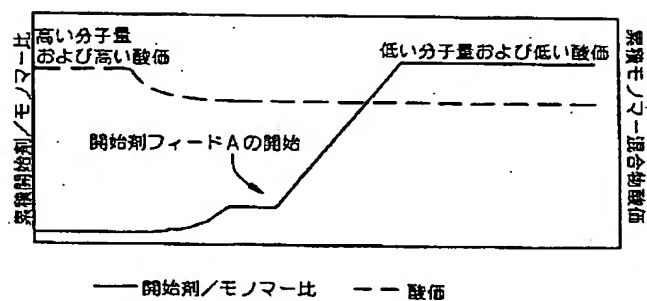
【図1】

図1



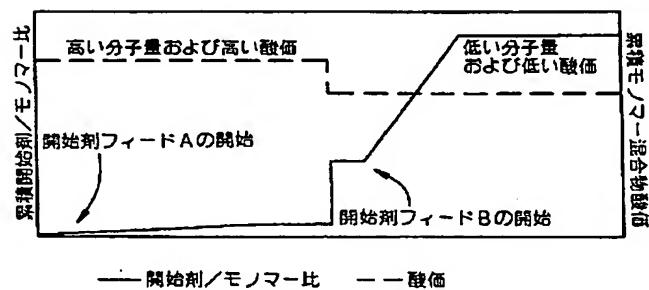
【図2】

図2

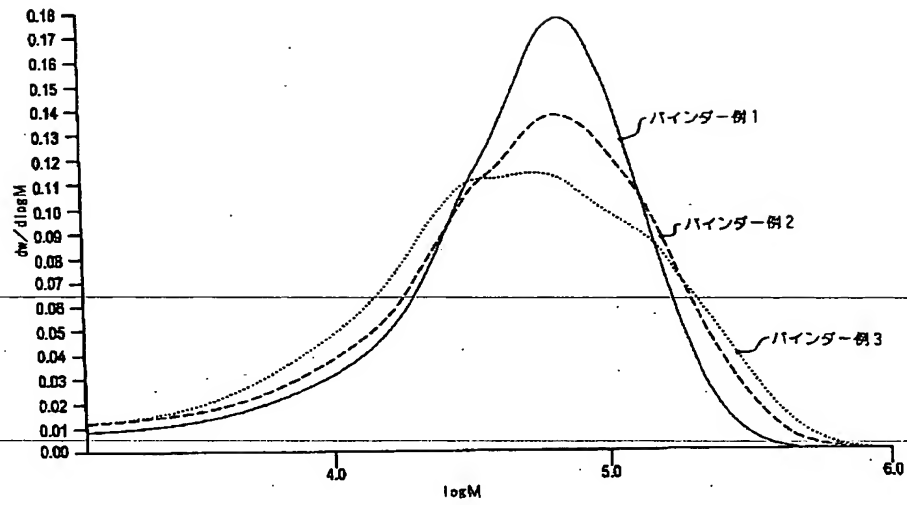


【図3】

図3



【図 4】



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/013677

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03F7/031

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|-------------------------|
| X Y ① | JP 2-62545 A (旭化成工業株式会社) 1990. 03. 02, 全文 (ファミリーなし) | 1-3, 5, 8-17 4, 6, 7 |
| X Y ② | JP 2003-262956 A (日立化成工業株式会社) 2003. 09. 19, 全文 (ファミリーなし) | 1-5, 8-17 6, 7 |
| X Y ③ | JP 2-35454 A (積水化学工業株式会社) 1990. 02. 06, 全文, 全図 (ファミリーなし) | 1-3, 8-17 4-7 |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14. 10. 2004

国際調査報告の発送日 02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 2H 3209
伊藤 裕美
電話番号 03-3581-1101 内線 3229

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | 関連する 請求の範囲の番号 |
|---------------------|---|------------------------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| X Y (4) | JP 1-159637 A (ダイセル化学工業株式会社) 1989. 06. 22, 全文 (ファミリーなし) | 1-3, 8-17 4-7 |
| X Y (5) | JP 2001-201851 A (旭化成株式会社) 2001. 07. 27, 全文 (ファミリーなし) | 1-4, 5, 8-17 6, 7 |
| X Y (6) | JP 7-248623 A (旭化成工業株式会社) 1995. 09. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし) | 1-4, 5, 8-17 6, 7 |
| X Y (7) | JP 2-161441 A (ダイセル化学工業株式会社) 1990. 06. 21, 全文 (ファミリーなし) | 1-3, 5, 8-17 4, 6, 7 |
| X Y (8) | JP 2-161437 A (ダイセル化学工業株式会社) 1990. 06. 21, 全文 (ファミリーなし) | 1-3, 5, 8-17 4, 6, 7 |
| X Y (9) | JP 2-113251 A (日立化成工業株式会社) 1990. 04. 25, 全文, 全図 (ファミリーなし) | 1-4, 8-17 5-7 |
| Y A (10) | JP 2001-133968 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 05. 18, 全文 (ファミリーなし) | 6, 7, 10-14 1-5, 8, 9, 15-17 |
| Y A (11) | JP 2002-351086 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 12. 04, 全文, 全図 & EP 1243971 A2 & US 2002/180944 A1 | 10-13, 15 1-9, 14, 16, 17 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.